PCT WELTORGANISATION FOR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup>:

C08F 220/58, 220/38, 2/20, C09D 133/24, D21H 17/34

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 97/32911

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

12. September 1997 (12.09.97)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP97/01137

(22) Internationales Anmeldedatum:

6, März 1997 (06.03.97)

(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, CZ, JP, KR, PL, RU, TR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB,

GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

196 08 910.7

7. März 1996 (07.03.96)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WACKER-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KOHLHAMMER, Klaus [DE/DE]; Tannenweg 6, D-84533 Marktl (DE). KOE-GLER, Gerhard [DE/DE]; Greinstrasse 5a, D-84508 Hirten (DE). BALL, Peter [DE/DE]; Kettelerstrasse 11, D-84547 Emmerting (DE). SCHWEMMER, Monika [DE/DE]; Kieferingerstrasse 1, D-84579 Unterneukirchen (DE). DOBLER, Walter [DE/DE]; Jetzelsberg 4, D-84367 Tann
- (74) Anwalt: SCHUDERER, Michael; Wacker-Chemie GmbH, Zentralabteilung PML, Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Anderungen

eintreffen.

- (54) Title: WATER-SOLUBLE CROSS-LINKABLE COPOLYMERS
- (54) Bezeichnung: WASSERLÖSLICHE, VERNETZBARE COPOLYMERISATE

#### (57) Abstract

The invention concerns water-soluble cross-linkable copolymers having a molecular weight of ≤ 500000 and comprising: a) between 20 and 95 wt.% sulphonic-acid- or sulphonate-group-containing monomer units; b) between 4 and 80 wt.% N-methylol- or N-alkoxymethylgroup containing monomer units; and c) between 0.1 and 20 wt.% hydrophobic monomer units selected from the group comprising water-insoluble ethylenically unsaturated compounds and hydrophobic end groups of initiator radicals or regulator molecules, the portions in wt.% being relative to the total weight of the copolymer. The portion of sulphonic-acid- or sulphonate-group-containing monomer units can optionally be substituted by up to 50 wt.%, relative to the portion by weight of monomer units a), by carboxyl-group-containing monomer units d) or amide-group-containing monomer units e).

#### (57) Zusammenfassung

Gegenstand der Erfindung sind wasserlösliche, vernetzbare Copolymerisate mit einem Molekulargewicht von ≤ 500000 enthaltend a) 20 bis 95 Gew.-% Sulfonsaure- oder Sulfonatgruppen-haltige Monomereinheiten, b) 4 bis 80 Gew.-% N-Methyloloder N-Alkoxymethylgruppen-haltige Monomereinheiten, c) 0.1 bis 20 Gew.-% hydrophobe Monomereinheiten aus der Gruppe der wasserunlöslichen, ethylenisch ungesättigten Verbindungen und der hydrophoben Endgruppen von Initiatorresten oder Reglermolekülen, wobei die Anteile in Gew.-% auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats bezogen sind, und wobei der Anteil an Sulfonsäure-/Sulfonatgruppen-haltigen Monomereinheiten gegebenenfalls zu bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf den Gewichtsanteil der Monomereinheiten a), durch Carboxylgruppen-haltige Monomereinheiten d) oder Amidgruppen-haltige Monomereinheiten e) substituiert werden kann.

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

			ar - Istono Wasiowiah	МX	Mexiko
AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	NE	Niger
AT	Österreich	GE	Georgien	NL	Niederlande
ΑU	Australien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BB	Barbados	GR	Griechenland	NZ	Nemecland
BE	Belgien	нu	Ungarn	PL	Polen
BF	Burkina Faso	(E	Irland	PT	Portugal
BG	Bulgarien	IT	Italien	RO	Ruminien
BJ	Benin	JP	Japan	-	Russische Föderation
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Sudan
BY	Belarus	KG	Kirgizistan	SD	Schweden
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur Skowenien
CG	Kongo	K2	Kasachstan	SI	
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Techad
cs	Tuchechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
cz	Tschechische Republik	LV	Lettland	T,	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Danemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukmine
EE	Bulland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES.	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
	Finnland	MN	Mongalei	UZ	Usbekistan
FI	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
FR		MW	Malawi		
GA	Gabon				

## Wasserlösliche, vernetzbare Copolymerisate

Die Erfindung betrifft wasserlösliche, vernetzbare Copolymerisate, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

Wasserlösliche Polymere mit ionischen Gruppen, sogenannte Polyelektrolyte, sind seit langem bekannt. Bei diesen Substanzen handelt es sich um Polymere, bei denen ionische Gruppen, wie z. B. Carboxylat- oder Sulfonatgruppen, über eine chemische Bindung fest mit dem Polymerrückgrat verbunden sind. Daraus ergeben sich in der Regel gute Wasserlöslichkeiten sowie ganz bestimmte rheologische Eigenschaften, im allgemeinen eine hohe Viskosität in wäßrigem Medium.

Hergestellt werden diese Polyelektrolyte durch radikalische Polymerisation von wasserlöslichen, ethylenisch ungesättigten Verbindungen, die ionische Gruppen beinhalten. Beispiele dafür sind: Acrylsäure, N-Methylolacrylamid, Acrylamido-2-methlypropansulfonsäure (AMPS), Styrolsulfonsäure. Es resultieren dabei sehr hochmolekulare Polymerisate deren wäßrige Lösungen eine hohe Viskosität aufweisen.

Die EP-B 94898 (US-A 4736005) beschreibt die Herstellung von sehr hochmolekularen (MG > 1,000,000) Terpolymeren aus 30 bis 95 % Dimethylacrylamid (DMA), 0.1 bis 10 % N-Methylolacrylamid (NMA) und 4 bis 50 % Acrylamidomethylpropansulfo-

WO 97/32911 PCT/EP97/01137

- 2 -

nat (AMPS) und deren Verwendung als rheologische Additive in der Erdölförderung.

Die DE-A 2618898 (US-A 3965032) betrifft kolloidale Dispersionen, welche einen in Wasser löslichen oder in Wasser dispergierbaren Mischpolymerisat-Polyelektrolyten mit nichtionischen hydrophoben Einheiten, beispielsweise Methylmethacrylat, und ionischen, hydrophilen Einheiten, beispielsweise AMPS, enthalten, dessen Herstellung in Lösungspolymerisation in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel erfolgt. Konkret werden Mischpolymerisate beschrieben, welche die hydrophobe Komponente in einem Überschuß von 2: 1 bis 6: 1 enthalten.

In der EP-A 629650 (US-A 5278222) und der EP-A 671435 sind wasserlösliche und wasserunlösliche Polymerisate aus hydrophoben Monomereinheiten und 15 bis 80 Gew% bzw. 30 bis 50 Gew% sulfonatgruppenhaltigen Monomeren als Sprühhilfsmittel bei der Sprühtrocknung von wäßrigen Polymerisatdispersionen beschrieben.

Wasserlösliche Polymerisate mit hohen Anteilen an vernetzbaren, wasserlöslichen Monomereinheiten wie N-Methylolacrylamid (NMA) wären prinzipiell in Form deren wäßrigen Lösungen als Bindemittel für Beschichtungsmittel oder Klebemittel interessant. Eine weitere denkbare Anwendung wäre die als Dispergiermittel in wäßrigen Polymerisatdispersionen. Wasserlösliche Polymere mit hohem NMA-Gehalt haben die Tendenz zu hohen Molekulargewichten, mit entsprechend hoher Viskosität der wäßrigen Lösung. Wasserlösliche Acrylverbindungen wie Acrylsäure oder das als Vernetzer gebräuchliche N-Methylolacrylamid neigen nämlich zu sehr hohen Polymerisationsgraden, was eine weit verbreitete Verwendung aufgrund der resultierenden hohen Viskositäten stark beeinträchtigt.

Ein weiterer Nachteil von Polyelektrolyten auf der Basis wasserlöslicher Monomere besteht darin, daß solche Polyelektrolyte häufig mit einer Polymerisatdispersion unverträglich sind und sich die wäßrige Polyelektrolytlösung als Serum von der Polymerisatdispersion abtrennt.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, wasserlösliche und vernetzbare Polyelektrolyte zur Verfügung zu stellen, welche trotz eines überwiegenden Anteils an wasserlöslichem Comonomer relativ niedere Molekulargewichte aufweisen, und welche bei Verwendung als Zusatz zu wäßrigen Polymerisatdispersionen hohe Affinität zur dispergierten Phase und oberflächenaktive Eigenschaften zeigen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß durch die Copolymerisation von N-Methylolacrylamid mit Sulfonsäure- oder Sulfonatgruppenhaltigen Acrylverbindungen deutlich niedrigere Molekulargewichte erzielt werden können. Außerdem wurde überraschend gefunden, daß bereits durch Copolymerisation von nur geringen Mengen an hydrophoben Comonomeren deutlich niedrigere Oberflächenspannungen und niedrigere Viskositäten resultieren.

Gegenstand der Erfindung sind wasserlösliche, vernetzbare Copolymerisate mit einem Molekulargewicht von  $\leq$  500000 enthaltend

- a) 20 bis 95 Gew% Sulfonsäure- oder Sulfonatgruppenhaltige Monomereinheiten,
- b) 4 bis 80 Gew% N-Methylol- oder N-Alkoxymethylgruppenhaltige Monomereinheiten,
- c) 0.1 bis 20 Gew% hydrophobe Monomereinheiten aus der Gruppe der wasserunlöslichen, ethylenisch ungesättigten Verbindungen und der hydrophoben Endgruppen von Initiatorresten oder Reglermolekülen,

- 4 -

wobei die Anteile in Gew% auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats bezogen sind, und

wobei der Anteil an Sulfonsäure-/Sulfonatgruppenhaltigen Monomereinheiten gegebenenfalls zu bis zu 50 Gew%, bezogen auf den Gewichtsanteil der Monomereinheiten a), durch Carboxylgruppenhaltige Monomereinheiten d) oder Amidgruppenhaltige Monomereinheiten e) substituiert werden kann.

Bevorzugt werden wasserlösliche, vernetzbare Copolymerisate mit einem Molekulargewicht von ≤ 500000 enthaltend

- a) 30 bis 87 Gew% Sulfonsäure- oder Sulfonatgruppenhaltige Monomereinheiten,
- 12 bis 60 Gew% N-Methylol- oder N-Alkoxymethylgruppenb) haltige Monomereinheiten,
- 1 bis 10 Gew% hydrophobe Monomereinheiten aus der Gruppe C) der wasserunlöslichen, ethylenisch ungesättigten Verbindungen und der hydrophoben Endgruppen von

Initiatorresten oder Reglermolekülen,

wobei die Anteile in Gew% auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats bezogen sind.

Besonders bevorzugt werden wasserlösliche, vernetzbare Copolymerisate mit einem Molekulargewicht von ≤ 500000 enthaltend

- 70 bis 87 Gew% Sulfonsäure- oder Sulfonatgruppenhaltige Monomereinheiten,
- 12 bis 25 Gew% N-Methylol- oder N-Alkoxymethylgruppenb) haltige Monomereinheiten,
- c) 1 bis 5 Gew% hydrophobe Monomereinheiten aus der Gruppe der wasserunlöslichen, ethylenisch ungesättigten Verbindungen und der hydrophoben Endgruppen von

Initiatorresten oder Reglermolekülen,

wobei die Anteile in Gew% auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats bezogen sind.

Geeignete Monomereinheiten a) sind beispielsweise wasserlösliche, radikalisch polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Verbindungen, die Sulfonsäure- bzw. Sulfonatgruppen -SO3M, mit M = H, Alkali-, Ammonium- oder Erdalkaliion enthalten. Bevorzugt werden 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS), Styrolsulfonsäure, (Meth-)Acrylsäure-Sulfoalkylester, Itaconsäure-Sulfoalkylester, vorzugsweise jeweils mit C1- bis C6-Alkylrest, Vinylsulfonsäure und deren Ammonium-, Alkali-oder Erdalkalisalze. Besonders bevorzugt werden 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS), Styrolsulfonsäure, Acrylsäuresulfopropylester, Itaconsäuresulfopropylester, Vinylsulfonsäure und deren Ammonium-, Natri-um-, Kalium- und Calciumsalze.

Geeignete Monomereinheiten b) sind beispielsweise wasserlösliche, radikalisch polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Verbindungen, die N-Methylolgruppen (-NH-CH2OH) oder deren veretherte Derivate (-NH-CH2OR mit R = C1-C6-Alkyl) enthalten. Bevorzugt werden N-Methylolacrylamid (NMA), N-Methylolmethacrylamid (NMMA), N-(Isobutoxymethyl)-acrylamid (IBMA), N-(Isobutoxymethyl)-methacrylamid, N-(n-Butoxymethyl)-acrylamid (NBMA). Besonders bevorzugt werden N-Methylolacrylamid, N-(Isobutoxymethyl)-acrylamid.

Geeignete Monomereinheiten c) sind radikalisch (co-)polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Verbindungen, die bei 23°C mit weniger als 2 % Gew% in Wasser löslich sind, sowie hydrophobe Endgruppen von Initiatorresten oder Reglermolekülen mit jeweils mehr als 8 C-Atomen. Bevorzugt werden Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit mehr als 3 C-Atomen, wie Methylmethacrylat, Vinylaromaten wie Styrol oder Vinyltoluol, Olefine wie Ethylen oder Propylen, Vinylhalogenide wie Vinylchlorid, Vinylester von aliphatischen Carbonsäuren mit mehr als 2 C-Atomen. Als Endgruppe von Reglermolekülen ist der Dodecylrest von Dodecylmercaptan bevorzugt. Beson-

WO 97/32911 PCT/EP97/01137

- 6 -

ders bevorzugt werden Methylmethacrylat, Styrol, Vinylpropionat, Isopropenylacetat (1-Methylvinylacetat), Vinyllaurat, Vinylester von  $\alpha$ -verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 10 C-Atomen wie VeoVa9R oder VeoVa10R.

Geeignete Carboxylgruppenhaltige Monomere d) sind wasserlösliche, radikalisch polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Verbindungen, die Carboxylgruppen -COOM, mit M = H, Alkali-, Ammonium- oder Erdalkaliionen, enthalten. Bevorzugt werden Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure. Geeignete Amidgruppenhaltige Monomere e) sind wasserlösliche, radikalisch polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Verbindungen, die Amidgruppen -CONH2 enthalten. Bevorzugt wird Acrylamid und Methacrylamid, besonders bevorzugt Acrylamid.

Wasserlöslich bedeutet dabei generell, daß die Löslichkeit in Wasser bei 23°C mindestens 10 Gew% beträgt. Das Molekulargewicht ist als Gewichtsmittel, bestimmt mittels Gelpermeationsverfahren (GPC) gegen Natrium-Polystyrolsulfonat-Standards, angegeben.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymerisate erfolgt vorzugsweise durch radikalische Polymerisation in wäßriger Lösung bei einer Reaktionstemperatur von vorzugsweise 40°C bis 80°C. Die Polymerisation kann unter Vorlage aller oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches erfolgen, oder unter teilweiser Vorlage und Nachdosierung der oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches, oder nach dem Dosierverfahren ohne Vorlage durchgeführt werden.

Die Initiierung erfolgt mittels der gebräuchlichen wasserlöslichen Radikalbildner, die vorzugsweise in Mengen von 0.01 bis 3.0 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Ammonium-und

L

Kaliumpersulfat, Wasserstoffperoxid, Kalium-, Natrium- und Ammoniumperoxodiphosphat. Gegebenenfalls können die genannten radikalischen Initiatoren auch in bekannter Weise mit 0.01 bis 1.0 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, Reduktionsmittel kombiniert werden, wobei in diesem Fall bei niedrigeren Temperaturen polymerisiert werden kann. Geeignet sind zum Beispiel Alkali-Formaldehydsulfoxylate und Ascorbinsäure. Bei der Redoxinitiierung werden dabei vorzugsweise eine oder beide Redox-Katalysatorkomponenten während der Polymerisation dosiert.

Der für die Polymerisation gewünschte pH-Bereich, der im allgemeinen pH  $\geq$  2,5 beträgt, kann in bekannter Weise durch Basen oder übliche Puffersalze, wie Alkaliphosphate oder Alkalicarbonate, eingestellt werden. Zur Molekulargewichtseinstellung können bei der Polymerisation die üblicherweise verwendeten Regler, zum Beispiel Mercaptane, Aldehyde und Chlorkohlenwasserstoffe zugesetzt werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des Gemisches der Comonomeren a), b), c) und gegebenenfalls d) und e) als wäßrige Lösung vorgelegt und die Vorlage auf die Reaktionstemperatur erwärmt. Nach Erreichen der Polymerisationstemperatur wird der Radikalstarter und das restliche Comonomergemisch, jeweils in wäßriger Lösung, langsam zudosiert. Nach Dosierende wird die Polymerisation durch Erwärmen des Ansatzes auf 85°C bis 95°C vervollständigt.

In der am meisten bevorzugten Ausführungsform wird zumindest ein Teil der Sulfonatgruppenhaltigen Comonomere a), im allgemeinen 5 bis 60 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der
Comonomere a), sowie ein Teil der N-Methylolfunktionellen
Comonomere b), im allgemeinen 5 bis 60 Gew%, bezogen auf das
Gesamtgewicht der Comonomere a), als wäßrige Lösung vor-

gelegt und die Restmenge der Comonomere a) und b) zudosiert.

Die Copolymerisate werden vorzugsweise in Form deren wäßrigen Lösungen verwendet. Je nach Anwendungen werden vorzugsweise Festgehalte von 15 bis 25 Gewå eingestellt. Die Copolymerisatlösungen eignen sich als Bindemittel oder Rheologiehilfsmittel für Beschichtungsmittel im Textil-, Papierund Baubereich und für Klebemittel im Textil-, Papierund Baubereich. Beispielsweise wurde bei der Verwendung der wäßrigen Copolymerisatlösung als Imprägniermittel für Vliesstoffe eine außergewöhnlich gute Lösungsmittelfestigkeit und eine hohe Naßfestigkeit gefunden.

Ein bevorzugtes Anwendungsgebiet ist auch die Verwendung der Copolymerisatlösungen zur antistatischen Ausrüstung von Textilien, beispielsweise Teppichen oder Vliesen. Dazu können die Textilien mit der wäßrigen Lösung imprägniert werden. Eine weitere Möglichkeit zur antistatischen Ausrüstung besteht darin, die wäßrigen Copolymerisatlösungen Bindemitteldispersionen zur Textilbindung beizumischen.

Aufgrund der für Polyelektrolyte überraschend niedrigen Viskosität der wäßrigen Copolymerisatlösungen und der durch die hydrophoben Einheiten induzierten zusätzlichen oberflächenaktiven Eigenschaften eignen sich die erfindungsgemäßen Copolymerisate auch hervorragend zur Stabilisierung von wäßrigen Polymerdispersionen oder wäßrigen Polymeremulsionen.

Wäßrige Polymeremulsionen und wäßrige Polymerdispersionen sind mittels radikalischer Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in dem Fachmann bekannter Weise zugänglich. Beispiele für in der Polymerisation, allein oder im Gemisch, einsetzbare Monomere sind Vinylester von gesättigten  $C_2$ - bis  $C_{10}$ -Carbonsäuren wie Vinylacetat, Vinyllau-

rat, Versaticsäurevinylester; Ester der Methacrylsäure und Acrylsäure von aliphatischen C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoholen wie Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Ethylhexylacrylat; Olefine wie Ethylen, Propylen; Vinylaromaten wie Styrol; Vinylhalogenide wie Vinylchlorid.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate können dabei in Form deren wäßriger Lösung vor oder während der Polymerisation als Schutzkolloid vorgelegt oder zudosiert werden; üblicherweise in Mengen von 1 bis 15 Gew%, bezogen auf die Monomermenge. Alternativ dazu kann eine wäßrige Lösung der Copolymerisate auch nach Abschluß der Polymerisation der Polymeremulsion oder Polymerdispersion in der obengenannten Menge zugegeben werden. Eine weitere Anwendung ist die Verwendung von wäßrigen Lösungen der erfindungsgemäßen Copolymerisate als Verdüsungshilfe bei der Sprühtrocknung von Polymerdispersionen.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung.

Vergleichsbeispiel 1:

Herstellung einer ca. 16 %-igen AMPS-NMA-Polymerlösung:

Vorbereitung der Monomerdosierlösung: In einem geeigneten Dosiergefäß wurden 468 g Wasser vorgelegt und nacheinander die folgenden Stoffe gelöst: 83.1 g einer 25 %-igen NaOH-Lösung, 0.866 g Mercaptopropionsäure (MPS), 159 g 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure (AMPS) und 106 g einer 45 %-igen wäßrigen N-Methylolacrylamidlösung (NMA). In einem 3 l Laborreaktor ausgerüstet mit Blattrührer, Rückflußkühler und geeigneten Dosiereinrichtungen wurden nacheinander vorgelegt: 1.24 kg deionisiertes Wasser, 54.4 g einer 25 %-igen NaOH-Lösung, 0.866 g MPS, 114 g AMPS und

55.4 g einer 45 %-igen wäßrigen NMA-Lösung. Die Vorlage wurde gerührt und auf 80°C aufgeheizt. Die Polymerisation wurde gestartet, indem eine 2.2 %-ige wäßrige Ammoniumpersulfatlösung (APS) über einen Zeitraum von 3 Stunden zudosiert wurde. 10 min nach dem Start der APS-Dosierung wurde die oben beschriebene Monomerdosierlösung innerhalb von 2 h zudosiert. Anschließend wurde die Polymerisation bei 90°C vervollständigt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit NaOH auf pH= 7 eingestellt.

Die so hergestellte, klare Lösung hatte einen Festgehalt von 15.4 %, einen pH-Wert von 7, eine Viskosität von 220 mPas (Brookfield, 20 Upm) und ein mittleres Molekulargewicht von 531000 (GPC; gegen Na-Polystyrolsulfonat-Standards), die Oberflächenspannung der 5 %-igen wäßrigen Lösung lag bei 67.5 mNm.

#### Vergleichsbeispiel 2:

Herstellung einer ca. 16 %-igen AMPS-NMA-Polymerlösung:

Vorbereitung der Monomerdosierlösung: In einem geeigneten Dosiergefäß wurden 468 g Wasser vorgelegt und nacheinander die folgenden Stoffe gelöst: 83.2 g einer 25 %-igen NaOH-Lösung, 0.866 g Mercaptopropionsäure (MPS), 184 g 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure (AMPS) und 70.9 g einer 45 %-igen wäßrigen N-Methylolacrylamidlösung (NMA).

In einem 3 l Laborreaktor ausgerüstet mit Blattrührer, Rückflußkühler und geeigneten Dosiereinrichtungen wurden nacheinander vorgelegt: 1.27 kg deionisiertes Wasser, 55.5 g einer 25 %-igen NaOH-Lösung, 0.866 g Mercaptopropionsäure MPS, 114 g feste 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure AMPS und 37 g einer 45 %-igen N-Methylolacrylamidlösung NMA. Die Lösung wurde gerührt und auf 80°C aufgeheizt. Die Polymerisation wurde gestartet, indem eine 2.2 %-ige Ammoniumpersulfatlösung (APS) über einen Zeitraum von 3 Stunden zudosiert

wurde. 10 min nach dem Start der APS-Lösung wurde die oben beschriebene Monomerdosierlösung innerhalb von 2 h zudosiert. Anschließend wurde die Polymerisation bei 90°C vervollständigt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit NaOH auf pH = 7 eingestellt.

Die so hergestellte, klare Lösung hatte einen Festgehalt von 15.8 %, einen pH-Wert von 7, eine Viskosität von 82 mPas (Brookfield, 20 Upm) und ein mittleres Molekulargewicht von 164000 (GPC; gegen Na-Polystyrolsulfonat-Standards), die Oberflächenspannung der 5 %-igen wäßrigen Lösung lag bei 65.1 mNm.

#### Beispiel 1:

Herstellung einer ca. 16 %-igen AMPS-NMA-STY-Polymerlösung:

Vorbereitung der Monomerdosierlösung: In einem geeigneten Dosiergefäß wurden 459 g Wasser vorgelegt und nacheinander die folgenden Stoffe gelöst: 81.5 g einer 25 %-igen wäßrigen NaOH-Lösung, 0.849 g MPS, 4.18 g Styrol, 180 g AMPS und 69.5 g einer 45 %-igen NMA-Lösung.

In einem 3 l Laborreaktor ausgerüstet mit Blattrührer, Rückflußkühler und geeigneten Dosiereinrichtungen wurden nacheinander vorgelegt: 1.28 kg deionisiertes Wasser, 54.4 g einer 25 %-igen NaOH-Lösung, 0.849 g MPS, 112 g AMPS, 36.2 g einer 45 %-igen NMA-Lösung und 2.62 g Styrol. Die Lösung wurde gerührt und auf 80°C aufgeheizt. Die Polymerisation wurde gestartet, in dem eine 2.2 %-ige wäßrige APS-Lösung über einen Zeitraum von 3 Stunden zudosiert wurde. 10 min nach dem Start der APS-Dosierung wurde die oben beschriebene Monomerdosierlösung innerhalb von 2 h zudosiert. Anschließend wurde die Polymerisation bei 90°C vervollständigt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit NaOH auf pH = 7 eingestellt.

Die so hergestellte, klare Lösung hatte einen Festgehalt von 15.8 %, einen pH-Wert von 7, eine Viskosität von 48 mPas (Brookfield, 20 Upm) und ein mittleres Molekulargewicht von 450000 (GPC; gegen Na-Polystyrolsulfonat-Standards); die Oberflächenspannung der 5 %-igen wäßrigen Lösung lag bei 61.6 mNm.

#### Beispiel 2:

Herstellung einer ca. 16% igen AMPS-NMA-Polymerlösung mit hydrophoben Dodecyl-Endgruppen.

Vorbereitung der Monomerdosierlösung: In einem geeigneten Dosiergefäß wurden 455 g Wasser vorgelegt und nacheinander die folgenden Stoffe gelöst: 80.9 g einer 25 %-igen wäßrigen NaOH-Lösung, 0.843 g MPS, 179 g AMPS und 68.9 g einer 45 %-igen NMA-Lösung.

Vorbereitung der Regler-Dosierlösung: In einem geeigneten Dosiergefäß wurden 5.39 Dodecylmercaptan in 48.5 g Aceton gelöst.

In einem 3 l Laborreaktor ausgerüstet mit Blattrührer, Rückflußkühler und geeigneten Dosiereinrichtungen wurden nacheinander vorgelegt: 1.21 kg deionisiertes Wasser, 53.9 g einer 25 %-igen NaOH-Lösung, 12.1 g Aceton, 0.843 g MPS, 111 g AMPS und 36.0 g einer 45 %-igen wäßrigen NMA-Lösung und 1.35 g Dodecylmercaptan. Die Lösung wurde gerührt und auf 80°C aufgeheizt. Die Polymerisation wurde gestartet, indem eine 2.2 %-ige wäßrige APS-Lösung über einen Zeitraum von 3 Stunden zudosiert wurde. 10 min nach dem Start der APS-Dosierung wurden die oben beschriebene Monomerdosierlösung sowie die Reglerdosierlösung innerhalb von 2 h zudosiert. Anschließend wurde die Polymerisation bei 90°C vervollständigt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit NaOH auf pH = 7 eingestellt.

Die so hergestellte, klare Lösung hatte einen Festgehalt von 16.3 %, einen pH-Wert von 7, eine Viskosität von 49.5 mPas (Brookfield, 20 Upm) und ein mittleres Molekulargewicht von 148000 (GPC; gegen Na-Polystyrolsulfonat-Standards); die Oberflächenspannung der 5 %-igen wäßrigen Lösung lag bei 63.9 mNm.

#### Beispiel 3:

Herstellung einer ca. 16 %-igen AMPS-NMA-STY-Polymerlösung:

Vorbereitung der Monomerdosierlösung: In einem geeigneten Dosiergefäß wurden 468 g Wasser vorgelegt und nacheinander die folgenden Stoffe gelöst: 83.1 g einer 25 %-igen wäßrigen NaOH-Lösung, 0.866 g MPS, 8.52 g Styrol, 173 g AMPS und 70.8 g einer 45 %-igen NMA-Lösung.

In einem 3 l Laborreaktor ausgerüstet mit Blattrührer, Rückflußkühler und geeigneten Dosiereinrichtungen wurden nacheinander vorgelegt: 1.27 kg deionisiertes Wasser, 55.4 g einer 25 %-igen NaOH-Lösung 0.866 g MPS, 111 g AMPS, 36.9 g einer 45 %-igen NMA-Lösung und 5.33 g Styrol. Die Lösung wurde gerührt und auf 80°C aufgeheizt. Die Polymerisation wurde gestartet, indem eine 2.2 %-ige wäßrige APS-Lösung über einen Zeitraum von 3 Stunden zudosiert wurde. 10 min nach dem Start der APS-Dosierung wird die oben beschriebene Monomerdosierlösung innerhalb von 2 h zudosiert. Anschließend wurde die Polymerisation bei 90°C vervollständigt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit NaOH auf pH = 7 eingestellt.

Die so hergestellte, klare Lösung hatte einen Festgehalt von 15.8 %, einen pH-Wert von 7, eine Viskosität von 54 mPas (Brookfield, 20 Upm) und ein mittleres Molekulargewicht von 377000 (GPC; gegen Na-Polystyrolsulfonat-Standards); die Oberflächenspannung der 5 %-igen wäßrigen Lösung lag bei 63.7 mNm.

WO 97/32911

Die Oberflächenspannung und die Viskosität der Polymerlösungen gemäß Beispiel 1 bis 3 und Vergleichsbeispiel 1 und 2 sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Anhand der Zusammenfassung in Tabelle 3 ist deutlich zu sehen, daß die Polyelektrolyte ohne hydrophobe Gruppen (Vergleichsbeispiele 1 und 2) höhere Oberflächenspannungen und Viskositäten aufweisen als die Polyelektrolyte mit den stark hydrophoben Gruppen (Beispiele 1 bis 3).

Anwendungstechnische Prüfung:

Testung der Lösung aus Beispiel 1 als Faserbindemittel:

Ein Zellwoll-Tissue wurde mittels Foulard mit der Lösung aus Beispiel 1 getränkt, abgequetscht und anschließend 3 Minuten bei 150°C getrocknet (Bindemittelauftrag 29.5 %). Die Festigkeit des so imprägnierten Vlieses wurde in Querrichtung geprüft. Die Prüfungen wurden mit dem trockenen Vlies sowie nach je einer Minute Lagerung in Wasser bzw. Isopropanol durchgeführt. Dazu wurden jeweils 3 Vliesstreifen von 150 mm Länge und 15 mm Breite übereinandergelegt und gemeinsam geprüft. Die Meßbedingungen waren wie folgt: Einspannlänge 100 mm, Einspannbreite 15 mm, Meßgeschwindigkeit 100 mm/min. Als Meßwert wurde die Höchstzugkraft dokumentiert, das heißt die höchste im Rahmen der Messung erreichte Zugkraft. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt:

#### Tabelle 1:

	Trocken	H <sub>2</sub> 0-Lagerung	Isopropanol-Lagerung
Höchstzug-			
kraft [N]	24.7	4.8	23.8

Bemerkenswert ist, daß die Festigkeit nach Isopropanol-Lagerung annähernd der Festigkeit des trockenen Vlieses entspricht.

Testung der Lösung aus Beispiel 1 zur Antistatik-Ausrüstung von Teppichen:

Ein mit 30 % Bindemittel auf der Rückseite ausgerüsteter Nadelfilz wurde mit 0.2 % bzw. 0.5 %, bezogen auf Bindemittelmenge, der Lösung aus Beispiel 1 besprüht und 3 Minuten bei 150°C getrocknet. Von dem so ausgerüsteten Teppich wurde die Halbwertszeit der elektrostatischen Entladung nach DIN VDE 0303 Teil 8 bei unterschiedlicher relativer Luftfeuchtigkeit (10 %, 30 %, 50 %) geprüft. Die angelegte Spannung betrug 10 kV, die Meßtemperatur 27°C. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt:

#### Tabelle 2:

	Luftfeuchte	∙ 10 %	30 %	50 %
Nadelfilz		> 30 min	1.5 min	9 s
Nadelfilz + 0.2 % Lsg.		> 30 min	12 s	8 S
Nadelfilz + 0.5 % Lsg.	·	15 min	9 s	1 s

Der antistatische Effekt des erfindungsgemäßen Polymers bewirkte eine deutliche Verringerung der Halbwertszeit der elektrostatischen Entladung.

Tabelle 3:

	Viskosität	[mPas]	220.0	82.0	48.0	49.5	54.0
	Oberflächen-	spannung [mNm]	67.5	66.1	61.6	63.9	62.9
	ΰ	[Gew&]	1	1 1	1.9 STY	2.0 DDM	3.8 STY
Monomerkomponente	(q	[Gew\$]	79.0 AMPS	86.0 AMPS	84.4 AMPS	84.3 AMPS	82.7 AMPS
Monor	a)	[Gew%]	21.0 NMA	14.0 NMA	13.7 NMA	13.7 NMA	13.5 NMA
Beispiel			V.bsp. 1	V.bsp. 2	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3

NMA = N-Methylolacrylamid; AMPS = 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure; STY = Styrol; DDM = Dodecylmercaptan

#### Patentansprüche

- 1. Wasserlösliche, vernetzbare Copolymerisate mit einem Molekulargewicht von  $\leq$  500000 enthaltend
  - a) 20 bis 95 Gew% Sulfonsäure- oder Sulfonatgruppenhaltige Monomereinheiten,
  - b) 4 bis 80 Gew% N-Methylol- oder N-Alkoxymethylgruppenhaltige Monomereinheiten,
  - c) 0.1 bis 20 Gew% hydrophobe Monomereinheiten aus der Gruppe der wasserunlöslichen, ethylenisch ungesättigten Verbindungen und der hydrophoben Endgruppen von Initiatorresten oder Reglermolekülen,

wobei die Anteile in Gew% auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats bezogen sind, und
wobei der Anteil an Sulfonsäure-/Sulfonatgruppenhaltigen
Monomereinheiten gegebenenfalls zu bis zu 50 Gew%,
bezogen auf den Gewichtsanteil der Monomereinheiten a),
durch Carboxylgruppenhaltige Monomereinheiten d) oder
Amidgruppenhaltige Monomereinheiten e) substituiert werden kann.

- 2. Wasserlösliche, vernetzbare Copolymerisate mit einem Molekulargewicht von  $\leq$  500000 enthaltend
  - a) 30 bis 87 Gew% Sulfonsäure- oder Sulfonatgruppenhaltige Monomereinheiten,
  - b) 12 bis 60 Gew% N-Methylol- oder N-Alkoxymethylgruppenhaltige Monomereinheiten,
  - c) 1 bis 10 Gew% hydrophobe Monomereinheiten aus der Gruppe der wasserunlöslichen, ethylenisch ungesättigten Verbindungen,

wobei die Anteile in Gew% auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats bezogen sind. WO 97/32911 PCT/EP97/01137

- 18 -

- 3. Copolymerisate nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomereinheiten a) ein oder mehrere aus der Gruppe umfassend 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS), Styrolsulfonsäure, Acrylsäuresulfopropylester, Itaconsäuresulfopropylester, Vinylsulfonsäure, und deren Ammonium-, Natrium-, Kalium- und Calciumsalze enthalten sind.
- 4. Copolymerisate nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekenn-zeichnet, daß als Monomereinheiten b) N-Methylolacrylamid und/oder N-(Isobutoxymethyl)-acrylamid enthalten sind.
- 5. Copolymerisate nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomereinheiten c) ein oder mehrere aus der Gruppe umfassend Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure wie Methylmethacrylat mit mehr als 3 C-Atomen, Vinylaromaten wie Styrol oder Vinyltoluol, Olefine wie Ethylen oder Propylen, Vinylhalogenide wie Vinylchlorid, Vinylester von aliphatischen Carbonsäuren mit mehr als 2 C-Atomen, sowie hydrophobe Endgruppen von Initiatorresten oder Reglermolekülen mit jeweils mehr als 8 C-Atomen, enthalten sind.
- 6. Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten gemäß Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung durch radikalische Polymerisation der Monomeren a), b), c), gegebenenfalls d) und e), in wäßriger Lösung bei einer Reaktionstemperatur von vorzugsweise 40°C bis 80°C, mittels Initiierung mit wasserlöslichem Radikalbildner erfolgt, wobei vorzugsweise zumindest ein Teil der Sulfonatgruppenhaltigen Comonomere a), im allgemeinen 5 bis 60 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere a), sowie ein Teil der N-Methylolfunktionellen Comonomere b), im allgemeinen 5 bis 60 Gew%, bezogen

auf das Gesamtgewicht der Comonomere a), als wäßrige Lösung vorgelegt und die Restmenge der Comonomere a) und b) zudosiert wird, und nach Erreichen der Polymerisationstemperatur der Radikalstarter und das restliche Comonomergemisch, jeweils in wäßriger Lösung, langsam zudosiert wird.

- 7. Verwendung der Copolymerisate gemäß Anspruch 1 bis 5, vorzugsweise in Form deren wäßrigen Lösungen, als Bindemittel oder Rheologiehilfsmittel für Beschichtungsmittel im Textil-, Papier- und Baubereich und für Klebemittel im Textil-, Papier- und Baubereich.
- 8. Verwendung der Copolymerisate gemäß Anspruch 1 bis 5, vorzugsweise in Form deren wäßrigen Lösungen, zur antistatischen Ausrüstung von Textilien.
- 9. Verwendung der Copolymerisate gemäß Anspruch 1 bis 5, vorzugsweise in Form deren wäßrigen Lösungen, als Schutzkolloid zur Stabilisierung von wäßrigen Polymerdispersionen oder wäßrigen Polymeremulsionen.
- 10. Verwendung der Copolymerisate gemäß Anspruch 1 bis 5 als Verdüsungshilfe bei der Sprühtrocknung von Polymer-dispersionen.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Ar thion No PCT/EP 97/01137

	THE ATTOM OF CURIEVE MANNEY		
IPC 6	C08F220/58 C08F220/38 C08F2/	20 CO9D133/24	D21H17/34
According t	o international Patent Classification (IPC) or to both national cla	esification and IPC	
B. FIELDS	SEARCHED STEARCHED	cation symbols)	
Minimum d	ocumentation searched (classification system followed by classifi COSF	taudi symoosy	
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent th	at such documents are included in th	e fields searched
Flectronic	lata base committed during the international search (name of data	base and, where practical, search terr	ns used)
Electronic			
	TENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  Citation of document, with indication, where appropriate, of the	e relevant passages	Relevant to claim No.
Category	Cizzon of Security and a security an		
х	US 4 617 321 A (R.J. MACDONALD) 1986	14 October	1-6
	see claim 1		
х	EP 0 029 970 A (UNIROYAL INC.)	10 June	1-6,9
	1981 see claims 1,13		
x	GB 2 099 833 A (TOYO SODA MANUF	ACTURING	1-6,9
	CO.) 15 December 1982 see claims 1,11		
A	FR 2 003 769 A (BASF) 14 Novemb	er 1969	
A	US 4 736 005 A (K.F. CASTMER) 5	April 1988	
	cited in the application		
{			
Fur	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members a	are listed in annex.
* Special ca	stegories of cited documents:	"I" later document published aft	er the international filling date conflict with the application but
'A' docum	nent defining the general state of the art which is not sered to be of particular relevance	cited to understand the print invention	ciple or theory underlying the
'E' earlier	document but published on or after the international	"X" document of particular relev	or cannot be considered to
'L' docum	ent which may throw doubts on priority claim(s) of	involve an inventive step wh	nen the document is taken alone vance: the claimed invention
catatio	on or other special reason (as specified) sent referring to an oral disclosure, use, exhibition or	cannot be considered to inve	one or more other such docu-
other	means went published prior to the international filing date but	in the art.	ing obvious to a person skilled
later t	han the priority date claimed	"&" document member of the sai	
	actual completion of the international search	2 1. 08. 97	
2	9 July 1997	-	
Name and	mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer	
	NL - 2280 HV Rujswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Cauwenberg,	С

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Ap tion No
PCT/EP 97/01137

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4617321 A	14-10-86	NONE	
EP 29970 A	10-06-81	US 4319014 A CA 1138890 A JP 1247870 C JP 56092903 A JP 59023722 B	09-03-82 04-01-83 16-01-85 28-07-81 04-06-84
GB 2099833 A	15-12-82	JP 1625461 C JP 2050923 B JP 57168901 A US 4426482 A	18-11-91 05-11-90 18-10-82 17-01-84
FR 2003769 A	14-11-69	BE 729773 A CH 505161 A GB 1253450 A	12-09-69 31-03-71 10-11-71
US 4736005 A	05-04-88	US 4526947 A CA 1202147 A EP 0094898 A JP 58218588 A SU 1314958 A US 4592850 A	02-07-85 18-03-86 23-11-83 19-12-83 30-05-87 03-06-86

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales , izeichen
PCT/EP 97/01137

A. KLASSI IPK 6	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES CO8F220/58 CO8F220/38 CO8F2/20	C09D133/24 D21H	117/34
Nach der Int	ternstionalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kla	ssifikation und der IPK	
B. RECHE	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchiert IPK 6	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol COBF		
Recherchien	te aber nicht zum Mindestprüßtoff gehörende Veröffentlichungen, sow	weit diese unter die recherchierien Gebie	re fallen
Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na	ime der Datenbank und evil. verwendet	e Suchbe <b>gr</b> iffe)
C. AIS WE	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Х	US 4 617 321 A (R.J. MACDONALD) 14 1986 siehe Anspruch 1	4.0ktober	1-6
X	EP 0 029 970 A (UNIROYAL INC.) 10 1981 siehe Ansprüche 1,13	.Juni	1-6,9
x	GB 2 099 833 A (TOYO SODA MANUFAC CO.) 15.Dezember 1982	TURING	1-6,9
	siehe Ansprüche 1,11	1060	
A	FR 2 003 769 A (BASF) 14.November	•	
A	US 4 736 005 A (K.F. CASTMER) 5.A in der Anmeldung erwähnt	לאניון דאסם	
	itere Veröffentlichungen sind der Portsetzung von Feld C zu	X Siehe Anhang Patentfamilie	
* Besondere  *A* Veröff aber i  *E* älteres Anme  *L* Veröff	rentichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist i Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen eldedahm veröffentlicht worden ist fentlichung, die geeignet ist, einen Prioritatsanspruch zweifelhaft erfentlichung, die geeignet ist, einen Prioritatsanspruch zweifelhaft erfentlichung, die geeignet ist, einen Prioritatsanspruch zweifelhaft erfentlichung, die geeignet ist, einen Prioritatsanspruch zweifelhaft erfentlichung.	T Spätere Veröffentlichung, die nach o oder dem Prioritätsdatum veröffentl Anmeldung micht kollidiert, sondert Erfindung zugnundeliegenden Prinzi Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Be kam allein aufgrund dieser Veröffe erfinderischer Tängkeit beruhend be	n nur zum Verstündnis des der ips oder der ihr zugrundeliegenden ideutung, die beanspruchte Erfindu mülchung nicht als neu oder auf strachtet werden
ander soll of ausget "O" Veröff ene E	der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie führt) Tentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung.	"Y" Veröffentlichung von besonderer Be kann nicht als auf erfinderischer Tä werden, wenn die Veröffentlichung Veröffentlichungen dieser Kategorie diese Verbindung für einen Fachma "&" Veröffentlichung, die Mitglied ders	ideuning die beanspruchte Erfindu titigkeit beruhend betrachtet mit einer oder mehreren anderen e in Verbindung gebracht wird und um raheliegend sit elben Patentfamilie ist
Datum des	beanspruchten Prioritationalem Veroitenaten worden im Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen 1 2 1. 08. 97	Recherchenbericht
	29. Juli 1997  Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevothnächugter Bediensteter	
anc and	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Ripsylk Tcl. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Cauwenberg, C	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu. Leiben Patentfamilie gehören

Internationales / uzerchen
PCT/EP 97/01137

Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4617321 A	14-10-86	KEINE	
EP 29970 A	10-06-81	US 4319014 A CA 1138890 A JP 1247870 C JP 56092903 A JP 59023722 B	09-03-82 04-01-83 16-01-85 28-07-81 04-06-84
GB 2099833 A	15-12-82	JP 1625461 C JP 2050923 B JP 57168901 A US 4426482 A	18-11-91 05-11-90 18-10-82 17-01-84
FR 2003769 A	14-11-69	BE 729773 A CH 505161 A GB 1253450 A	12-09-69 31-03-71 10-11-71
US 4736005 A	05-04-88	US 4526947 A CA 1202147 A EP 0094898 A JP 58218588 A SU 1314958 A US 4592850 A	02-07-85 18-03-86 23-11-83 19-12-83 30-05-87 03-06-86

# THIS PAGE BLANK (USPTO)